

10/538765

JCOG Rec'd PTO 10 JUN 2005

396.45141X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): Toyoyuki TERANISHI, et al.  
Serial No.: Not Yet Assigned  
Filed: June 10, 2005  
For: ARTICLE HAVING FUNCTIONAL COATING FILM  
THEREON, METHOD FOR MANUFACTURE  
THEREOF, AND APPLYING MATERIAL FOR  
FORMING FUNCTIONAL COATING FILM

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner of Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

June 10, 2005

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s)  
hereby claim(s) the right of priority based on:

Japanese Application 2002-358691 filed December 10, 2002

Japanese Application 2003-198489 filed July 17, 2003

Respectfully submitted,



William I. Solomon/  
Registration No. 28,565  
ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

WIS/dc  
(703) 312-6600

10/538765  
PCT/JP 03/15813  
26.1.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

OMM1

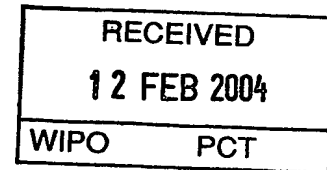
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年12月10日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-358691  
[ST. 10/C]: [JP2002-358691]

出 願 人  
Applicant(s): 日本板硝子株式会社

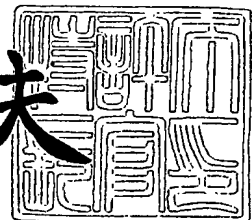


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3107397

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P509

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 寺西 豊幸

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代表者】 出原 洋三

【代理人】

【識別番号】 100069084

【弁理士】

【氏名又は名称】 大野 精市

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012298

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706787

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 機能性皮膜被覆物品、およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、前記基材表面に微小凹凸を有した下地膜が被覆され、さらにその上に機能性皮膜が被覆された物品であって、

前記微小凹凸は、微粒子が不均一に堆積されてなる部分を有することを特徴とする機能性皮膜被覆物品。

【請求項 2】

前記下地膜は、珪素酸化物を主成分とする皮膜である請求項 1 に記載の機能性皮膜被覆物品。

【請求項 3】

前記下地膜表面における最大高さ ( $R_y$ ) が、少なくとも 50 nm である請求項 1 または 2 に記載の機能性皮膜被覆物品。

【請求項 4】

前記微粒子の直径は 10 ~ 100 nm である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品。

【請求項 5】

前記微粒子の直径は 10 ~ 50 nm である請求項 4 に記載の機能性皮膜被覆物品。

【請求項 6】

前記皮膜の表面粗さは、算術平均粗さ ( $R_a$ ) で少なくとも 10 nm であり、かつ皮膜のヘイズ率は 1 % 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品。

【請求項 7】

前記機能性皮膜は、撥水性皮膜あるいは防汚性皮膜である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品。

【請求項 8】

前記撥水性皮膜は、フルオロアルキル基または／およびアルキル基を含有する

有機皮膜である請求項 7 に記載の機能性皮膜被覆物品。

【請求項 9】

前記撥水性皮膜の表面に、2 mg の水滴を滴下して測定した水の接触角が少なくとも 150 度である請求項 8 に記載の機能性皮膜被覆物品。

【請求項 10】

前記防汚性皮膜は、ポリアルキレンオキシ基を含有する有機皮膜である請求項 7 に記載の機能性皮膜被覆物品。

【請求項 11】

前記基材は、透明なガラス板、樹脂板または樹脂フィルムのいずれかである請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品。

【請求項 12】

基材と、前記基材表面に珪素酸化物を主成分とする下地膜を形成し、さらに機能性皮膜が被覆された物品の製造方法であって、

前記基材表面に珪素微粒子を含む溶液を塗布する工程と、

前記珪素微粒子が基材表面に不均一に堆積されることにより、微小凹凸を有する下地膜が形成される工程と、

さらに前記下地膜上に機能性皮膜形成溶液を塗布する工程を含むことを特徴とする機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 13】

前記珪素微粒子は、直径 10 ～ 100 nm の球状の微粒子が 30 ～ 300 nm の長さで三次元的に結合した形状を含み、

前記珪素微粒子を含む溶液の溶媒は、前記珪素微粒子が分散できる溶媒であることを特徴とする請求項 12 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 14】

前記珪素微粒子は、直径 10 ～ 50 nm の球状の微粒子が 40 ～ 200 nm の長さで三次元的に結合した形状を含むことを特徴とする請求項 13 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 15】

前記珪素微粒子は、前記球状の微粒子が環状に結合した形状を含むことを特徴

とする請求項 13 または 14 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 16】

前記珪素微粒子が分散できる溶媒は、親水性溶媒である請求項 13 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 17】

前記親水性溶媒は、アルコール系溶媒である請求項 16 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 18】

前記微小凹凸を有する下地膜を形成する工程は、基材表面に珪素微粒子を含む溶液を塗布し、常温で塗布溶液を自然乾燥してなる請求項 12～17 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 19】

前記珪素微粒子は、直径 10～100 nm の球状の微粒子が 30～300 nm の長さで一次元から三次元的に結合した形状を含み、

前記珪素微粒子を含む溶液の溶媒は、前記珪素微粒子が分散できる溶媒と分散できない溶媒の混合溶媒であることを特徴とする請求項 12 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 20】

前記珪素微粒子は、直径 10～50 nm の球状の微粒子が 40～200 nm の長さで一次元から三次元的に結合した形状を含むことを特徴とする請求項 19 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 21】

前記珪素微粒子は、前記球状の微粒子が鎖状または／および環状に結合した形状を含むことを特徴とする請求項 19 または 20 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 22】

前記珪素微粒子が分散できる溶媒は、親水性溶媒である請求項 19 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 23】

前記親水性溶媒は、アルコール系溶媒である請求項 22 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 24】

前記珪素微粒子が分散できない溶媒は、非水系溶媒である請求項 19 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 25】

前記非水系溶媒は、炭化水素系溶媒または／およびシリコン系溶媒である請求項 24 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 26】

前記混合溶媒は、前記珪素微粒子が分散できる請求項 19～25 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 27】

前記混合溶媒は、前記珪素微粒子が分散できない溶媒より、分散できる溶媒の方が揮発しやすいことを特徴とする請求項 19～26 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 28】

前記微小凹凸を有する下地膜を形成する工程は、基材表面に珪素微粒子を含む溶液を塗布し、少なくとも前記珪素微粒子が分散できる溶媒が揮発するまで、前記基材表面を前記溶液で濡らした状態を維持してなる請求項 19～27 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 29】

前記機能性皮膜形成溶液を、前記下地膜に機械的な接触なしに塗布することを特徴とする請求項 12～28 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 30】

前記機械的な接触なしに塗布する方法は、フローコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、バーコーティング法、あるいは浸漬吸着法のいずれかである請求項 29 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

**【請求項 3 1】**

基材と、前記基材表面に珪素酸化物を主成分とする下地膜を形成し、さらに機能性皮膜が被覆された物品の製造方法であって、

前記基材表面に珪素微粒子と機能性材料を含む溶液を塗布する工程と、

前記珪素微粒子が基材表面に不均一に堆積されることにより、微小凹凸を有する下地膜が形成され、その下地膜上に機能性皮膜が形成される工程を含むことを特徴とする機能性皮膜被覆物品の製造方法。

**【請求項 3 2】**

前記珪素微粒子は、直径 10 ～ 100 nm の球状の微粒子が 30 ～ 300 nm の長さで三次元的に結合した形状を含み、

前記珪素微粒子と機能性材料を含む溶液の溶媒は、前記珪素微粒子が分散できる溶媒であることを特徴とする請求項 3 1 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

**【請求項 3 3】**

前記珪素微粒子は、直径 10 ～ 50 nm の球状の微粒子が 40 ～ 200 nm の長さで三次元的に結合した形状を含むことを特徴とする請求項 3 2 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

**【請求項 3 4】**

前記珪素微粒子は、前記球状の微粒子が環状に結合した形状を含むことを特徴とする請求項 3 2 または 3 3 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

**【請求項 3 5】**

前記珪素微粒子が分散できる溶媒は、親水性溶媒である請求項 3 2 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

**【請求項 3 6】**

前記親水性溶媒は、アルコール系溶媒である請求項 3 5 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

**【請求項 3 7】**

前記珪素微粒子は、直径 10 ～ 100 nm の球状の微粒子が 30 ～ 300 nm の長さで一次元から三次元的に結合した形状を含み、



前記珪素微粒子と機能性材料を含む溶液の溶媒は、前記珪素微粒子が分散できる溶媒と、分散できない溶媒の混合溶媒であることを特徴とする請求項 31 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 38】

前記珪素微粒子は、直径 10～50 nm の球状の微粒子が 40～200 nm の長さで一次元から三次元的に結合した形状を含むことを特徴とする請求項 37 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 39】

前記珪素微粒子は、前記球状の微粒子が鎖状または／および環状に結合した形状を含むことを特徴とする請求項 37 または 38 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 40】

前記珪素微粒子が分散できる溶媒は、親水性溶媒である請求項 37 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 41】

前記親水性溶媒は、アルコール系溶媒である請求項 40 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 42】

前記珪素微粒子が分散できない溶媒は、非水系溶媒である請求項 37 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 43】

前記非水系溶媒は、炭化水素系溶媒または／およびシリコン系溶媒である請求項 42 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 44】

前記混合溶媒は、前記珪素微粒子が分散できる請求項 37～43 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 45】

前記混合溶媒は、前記珪素微粒子が分散できない溶媒より、分散できる溶媒の方が揮発しやすいことを特徴とする請求項 37～44 のいずれか 1 項に記載の機

能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 46】

前記微小凹凸を有する下地膜が形成され、その下地膜上に機能性皮膜が形成する工程は、基材表面に珪素微粒子と機能性材料を含む溶液を塗布し、常温で塗布溶液を自然乾燥してなる請求項 31～45 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 47】

前記機能性皮膜は、撥水性皮膜あるいは防汚性皮膜である請求項 12～46 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【請求項 48】

前記下地膜の表面粗さを、算術平均粗さ (Ra) で少なくとも 10 nm 以上とし、かつ機能性皮膜のヘイズ値を 1.0 % 以下とした請求項 12～47 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、機能性皮膜被覆物品およびその製造方法に関する。特に、微小凹凸が形成され珪素酸化物を主成分とする下地膜を用いた撥水性皮膜被覆物品、あるいは防汚性皮膜被覆物品に関する。

【0002】

【従来の技術】

ガラス、樹脂やその他の基材の表面に、撥水性や親水性を持たせるためには、その表面に凹凸を形成させるとよい。

【0003】

一般に固体表面の濡れ性は、表面の粗度によって影響を受ける。すなわち、固体表面が親水的な場合には粗表面の親水性は向上し、逆に疎水的な場合には粗表面の撥水性は向上する。この現象は、表面がフラクタル構造を持つ場合に顕著に現れ、その結果、フラクタル表面はその材質によって、超撥水表面あるいは超親水表面となりうる、とされる。

## 【0004】

なお、水の接触角度が150度を超えるような撥水性の状態は、一般に超撥水と呼ばれている。また、水の接触角度の測定が困難なほどの親水性の状態は、超親水性と呼ばれている。

## 【0005】

例えば、(1)特開平6-25449号には、プラスチックフィルムの表面にプラズマ処理によって微小な突起を形成し、その後にフッ素化合物を化学吸着させる方法が開示されている。

## 【0006】

(2)特開平11-286784号には、金属アルコキシドの重縮合物、金属酸化微粒子、および、フルオロアルキル基を有するシラン化合物を含む処理液をガラス表面に塗布し乾燥させることで、その表面に微細な凹凸構造を形成させる方法が開示されている。

## 【0007】

(3)特開2000-144116には、トリアルコキシシランの重縮合物を含む塗布液を基板上に塗布し熱処理することにより、表面に凹凸を形成させる撥水膜が開示されている。

## 【0008】

(4)特開2001-17907には、アルミニウム化合物を含む溶液を基体に塗布して皮膜を形成し、温水に浸漬することにより、表面に微細な凹凸を形成させる方法が開示されている。

## 【0009】

(5)特開2001-207123には、金属アルコキシドと、溶媒中でこれらと分相し、かつ室温から700℃までの温度で分解、燃焼、昇華する特性を有する物質が溶剤に添加された溶液を基材に塗布して、熱処理することにより、平均孔径100nm～2μmの微小多孔層を形成させる方法が開示されている。

## 【0010】

## 【特許文献1】

特開平6-25449号公報

## 【特許文献 2】

特開平 11-286784 号公報

## 【特許文献 3】

特開 2000-144116 公報

## 【特許文献 4】

特開 2001-17907 公報

## 【特許文献 5】

特開 2001-207123 公報

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上述した(1),(2)および(5)に開示された方法では、膜の膜厚および／または凹凸が大きい。このため、透過光が散乱しヘイズ(haze)値が上がるので、皮膜の透明性が低くなってしまう。

## 【0012】

また(3)および(5)に開示された技術では、塗布液を基材に塗布した後、高温で熱処理する必要があるため、基材は耐熱性の高い材料に限られる。また熱処理が必要となってしまう。

## 【0013】

(1)に開示された方法では、プラズマ処理で凹凸を形成させるため、このための処理装置が必要となってしまう。

## 【0014】

(4)に開示された方法では、温水浸漬で凹凸を形成させるため、温水の供給装置が必要となってしまう。

## 【0015】

例えば疎水性を示す基材において、表面に凹凸を形成しその表面の粗さを大きくすればするほど、水の接触角は大きくなる。この接触角が150度を超えると、水滴がその表面に留まることが困難になるほどの超撥水性を示すようになる。このような超撥水性を発現させるためには、表面凹凸と水滴の間に空気を多く保持できる形状が必要である、といわれている。

## 【0016】

しかし表面に、例えば数百 nm 以上の大きな凹凸が存在すると、光が散乱を起し、透明基材の場合、ヘイズが発生し透明性が損なわれる問題がある。

## 【0017】

そこで本発明は、微小凹凸と透明性を両立させた珪素酸化物を主成分とする下地膜を用いた機能性皮膜被覆物品を提供する。さらに本発明は、微小凹凸を有する珪素酸化物を主成分とする下地膜の機能を損なわず、その下地膜上に機能性皮膜を塗布することに特徴のある機能性皮膜被覆物品の製造方法を提供する。

## 【0018】

## 【課題を解決するための手段】

上述の課題を解決するために本発明は、請求項 1 に記載の発明として、

基材と、前記基材表面に微小凹凸を有した下地膜が被覆され、さらにその上に機能性皮膜が被覆された物品であって、

前記微小凹凸は、微粒子が不均一に堆積されてなる部分を有することを特徴とする機能性皮膜被覆物品である。

## 【0019】

請求項 2 に記載の発明として、

前記下地膜は、珪素酸化物を主成分とする皮膜である請求項 1 に記載の機能性皮膜被覆物品。である。

## 【0020】

請求項 3 に記載の発明として、

前記下地膜表面における最大高さ ( $R_y$ ) が、少なくとも 50 nm である請求項 1 または 2 に記載の機能性皮膜被覆物品である。

## 【0021】

請求項 4 に記載の発明として、

前記微粒子の直径は 10 ~ 100 nm である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品である。

## 【0022】

請求項 5 に記載の発明として、

前記微粒子の直径は10～50nmである請求項4に記載の機能性皮膜被覆物品である。

【0023】

請求項6に記載の発明として、

前記皮膜の表面粗さは、算術平均粗さ(Ra)で少なくとも10nmであり、かつ皮膜のヘイズ率は1%以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の機能性皮膜被覆物品である。

【0024】

請求項7に記載の発明として、

前記機能性皮膜は、撥水性皮膜あるいは防汚性皮膜である請求項1～6のいずれか1項に記載の機能性皮膜被覆物品である。

【0025】

請求項8に記載の発明として、

前記撥水性皮膜は、フルオロアルキル基または／およびアルキル基を含有する有機皮膜である請求項7に記載の機能性皮膜被覆物品である。

【0026】

請求項9に記載の発明として、

前記撥水性皮膜の表面に、2mgの水滴を滴下して測定した水の接触角が少なくとも150度である請求項8に記載の機能性皮膜被覆物品である。

【0027】

請求項10に記載の発明として、

前記防汚性皮膜は、ポリアルキレンオキシ基を含有する有機皮膜である請求項7に記載の機能性皮膜被覆物品である。

【0028】

請求項11に記載の発明として、

前記基材は、透明なガラス板、樹脂板または樹脂フィルムのいずれかである請求項1～10のいずれか1項に記載の機能性皮膜被覆物品である。

【0029】

請求項12に記載の発明として、

基材と、前記基材表面に珪素酸化物を主成分とする下地膜を形成し、さらに機能性皮膜が被覆された物品の製造方法であって、

前記基材表面に珪素微粒子を含む溶液を塗布する工程と、

前記珪素微粒子が基材表面に不均一に堆積されることにより、微小凹凸を有する下地膜が形成される工程と、

さらに前記下地膜上に機能性皮膜形成溶液を塗布する工程を含むことを特徴とする機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

#### 【0030】

請求項13に記載の発明として、

前記珪素微粒子は、直径10～100nmの球状の微粒子が30～300nmの長さで三次元的に結合した形状を含み、

前記珪素微粒子を含む溶液の溶媒は、前記珪素微粒子が分散できる溶媒であることを特徴とする請求項12に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

#### 【0031】

請求項14に記載の発明として、

前記珪素微粒子は、直径10～50nmの球状の微粒子が40～200nmの長さで三次元的に結合した形状を含むことを特徴とする請求項13に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

#### 【0032】

請求項15に記載の発明として、

前記珪素微粒子は、前記球状の微粒子が環状に結合した形状を含むことを特徴とする請求項13または14に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

#### 【0033】

請求項16に記載の発明として、

前記珪素微粒子が分散できる溶媒は、親水性溶媒である請求項13に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

#### 【0034】

請求項17に記載の発明として、

前記親水性溶媒は、アルコール系溶媒である請求項16に記載の機能性皮膜被

覆物品の製造方法である。

【0035】

請求項18に記載の発明として、

前記微小凹凸を有する下地膜を形成する工程は、基材表面に珪素微粒子を含む溶液を塗布し、常温で塗布溶液を自然乾燥してなる請求項12～17のいずれか1項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0036】

請求項19に記載の発明として、

前記珪素微粒子は、直径10～100nmの球状の微粒子が30～300nmの長さで一次元から三次元的に結合した形状を含み、

前記珪素微粒子を含む溶液の溶媒は、前記珪素微粒子が分散できる溶媒と分散できない溶媒の混合溶媒であることを特徴とする請求項12に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0037】

請求項20に記載の発明として、

前記珪素微粒子は、直径10～50nmの球状の微粒子が40～200nmの長さで一次元から三次元的に結合した形状を含むことを特徴とする請求項19に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0038】

請求項21に記載の発明として、

前記珪素微粒子は、前記球状の微粒子が鎖状または／および環状に結合した形状を含むことを特徴とする請求項19または20に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0039】

請求項22に記載の発明として、

前記珪素微粒子が分散できる溶媒は、親水性溶媒である請求項19に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0040】

請求項23に記載の発明として、



前記親水性溶媒は、アルコール系溶媒である請求項 22 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0041】

請求項 24 に記載の発明として、

前記珪素微粒子が分散できない溶媒は、非水系溶媒である請求項 19 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0042】

請求項 25 に記載の発明として、

前記非水系溶媒は、炭化水素系溶媒または／およびシリコン系溶媒である請求項 24 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0043】

請求項 26 に記載の発明として、

前記混合溶媒は、前記珪素微粒子が分散できる請求項 19 ～ 25 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0044】

請求項 27 に記載の発明として、

前記混合溶媒は、前記珪素微粒子が分散できない溶媒より、分散できる溶媒の方が揮発しやすいことを特徴とする請求項 19 ～ 26 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0045】

請求項 28 に記載の発明として、

前記微小凹凸を有する下地膜を形成する工程は、基材表面に珪素微粒子を含む溶液を塗布し、少なくとも前記珪素微粒子が分散できる溶媒が揮発するまで、前記基材表面を前記溶液で濡らした状態を維持してなる請求項 19 ～ 27 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0046】

請求項 29 に記載の発明として、

前記機能性皮膜形成溶液を、前記下地膜に機械的な接触なしに塗布することを特徴とする請求項 12 ～ 28 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造

方法である。

【0047】

請求項30に記載の発明として、

前記機械的な接触なしに塗布する方法は、フローコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、バーコーティング法、あるいは浸漬吸着法のいずれかである請求項29に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0048】

請求項31に記載の発明として、

基材と、前記基材表面に珪素酸化物を主成分とする下地膜を形成し、さらに機能性皮膜が被覆された物品の製造方法であって、

前記基材表面に珪素微粒子と機能性材料を含む溶液を塗布する工程と、

前記珪素微粒子が基材表面に不均一に堆積されることにより、微小凹凸を有する下地膜が形成され、その下地膜上に機能性皮膜が形成される工程を含むことを特徴とする機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0049】

請求項32に記載の発明として、

前記珪素微粒子は、直径10～100nmの球状の微粒子が30～300nmの長さで三次元的に結合した形状を含み、

前記珪素微粒子と機能性材料を含む溶液の溶媒は、前記珪素微粒子が分散できる溶媒であることを特徴とする請求項31に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0050】

請求項33に記載の発明として、

前記珪素微粒子は、直径10～50nmの球状の微粒子が40～200nmの長さで三次元的に結合した形状を含むことを特徴とする請求項32に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0051】

請求項34に記載の発明として、

前記珪素微粒子は、前記球状の微粒子が環状に結合した形状を含むことを特徴とする請求項 32 または 33 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0052】

請求項 35 に記載の発明として、

前記珪素微粒子が分散できる溶媒は、親水性溶媒である請求項 32 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0053】

請求項 36 に記載の発明として、

前記親水性溶媒は、アルコール系溶媒である請求項 35 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0054】

請求項 37 に記載の発明として、

前記珪素微粒子は、直径 10 ～ 100 nm の球状の微粒子が 30 ～ 300 nm の長さで一次元から三次元的に結合した形状を含み、

前記珪素微粒子と機能性材料を含む溶液の溶媒は、前記珪素微粒子が分散できる溶媒と、分散できない溶媒の混合溶媒であることを特徴とする請求項 31 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0055】

請求項 38 に記載の発明として、

前記珪素微粒子は、直径 10 ～ 50 nm の球状の微粒子が 40 ～ 200 nm の長さで一次元から三次元的に結合した形状を含むことを特徴とする請求項 37 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0056】

請求項 39 に記載の発明として、

前記珪素微粒子は、前記球状の微粒子が鎖状または／および環状に結合した形状を含むことを特徴とする請求項 37 または 38 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0057】

請求項 40 に記載の発明として、

前記珪素微粒子が分散できる溶媒は、親水性溶媒である請求項 37 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0058】

請求項 41 に記載の発明として、

前記親水性溶媒は、アルコール系溶媒である請求項 40 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0059】

請求項 42 に記載の発明として、

前記珪素微粒子が分散できない溶媒は、非水系溶媒である請求項 37 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0060】

請求項 43 に記載の発明として、

前記非水系溶媒は、炭化水素系溶媒または／およびシリコン系溶媒である請求項 42 に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0061】

請求項 44 に記載の発明として、

前記混合溶媒は、前記珪素微粒子が分散できる請求項 37 ～ 43 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0062】

請求項 45 に記載の発明として、

前記混合溶媒は、前記珪素微粒子が分散できない溶媒より、分散できる溶媒の方が揮発しやすいことを特徴とする請求項 37 ～ 44 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【0063】

請求項 46 に記載の発明として、

前記微小凹凸を有する下地膜が形成され、その下地膜上に機能性皮膜が形成する工程は、基材表面に珪素微粒子と機能性材料を含む溶液を塗布し、常温で塗布溶液を自然乾燥してなる請求項 31 ～ 45 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

## 【0064】

請求項 47 に記載の発明として、

前記機能性皮膜は、撥水性皮膜あるいは防汚性皮膜である請求項 12 ～ 46 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

## 【0065】

請求項 48 に記載の発明として、

前記下地膜の表面粗さを、算術平均粗さ (Ra) で少なくとも 10 nm 以上とし、かつ機能性皮膜のヘイズ値を 1.0 % 以下とした請求項 12 ～ 47 のいずれか 1 項に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

## 【0066】

本発明の機能性皮膜被覆物品における下地膜は、珪素酸化物、例えばシリカ、を主成分とした微粒子を不均一でランダムに堆積させた構造と有している。さらに、この下地膜は、その高さを不均一とすることで、表面粗さを大きくするとともに、微粒子の間の微小な空間に空気を保持できる構造としている。

## 【0067】

本発明では、微粒子一つの大きさを直径 10 ～ 100 nm、好ましくは 10 ～ 50 nm とした。微粒子の大きさが直径 10 nm 未満であると、有効な凹凸が得られない。一方、微粒子の大きさが 100 nm を超えると、皮膜の透明性が損なわれ、ヘイズ値が上がるため好ましくない。

## 【0068】

また本発明では、この微粒子を基材表面にランダムに堆積させている。下地膜表面における最大高さ (Ry) が、少なくとも 50 nm となるように、微粒子をランダムに堆積させている。下地膜表面の最低点と最高点では、微粒子の数で少なくとも 2 個分、さらに好ましくは 3 個分以上の差があることが好ましい。最大高さ (Ry) は、さらに 100 nm 以上とすることが好ましい。なお、本明細書において、最大高さ (Ry) とは、JIS B 0601 (1994) によって定義される値である。

## 【0069】

最大高さ (Ry) が 50 nm 未満になると、超撥水性を発現させる微小凹凸構

造ではなくなってしまう。一方、膜厚の差の最大値としては、皮膜の透明性を損なわない範囲でできるだけ大きいことが好ましい。

#### 【0070】

このような構成とすることにより、超撥水性の礎となる微小な凹凸構造と皮膜の透明性を両立することができる。

なお、これらの数値は、後述するように、走査型電子顕微鏡での皮膜の表面形状を観察測定した結果、およびその皮膜の撥水性に基づいて決定したものである。

さらに、「主成分」なる用語は、50質量%以上を占める成分を意味する用語として用いる。

#### 【0071】

本発明における皮膜の膜厚は、上述の通り、微粒子がランダムに堆積していれば特に限定されないが、全体的に膜が厚いと干渉色が見えるため、面内の平均膜厚で200nm以下、さらに100nm以下であることが好ましい。

#### 【0072】

また従来技術では、一度平滑な表面を形成した後に、プラズマや温水処理、高温焼成等で表面に凹凸を形成させる方法がよく用いられていた。しかし、これらの方法では、設備のコストが非常に高くなるだけでなく、凹凸を形成する基材にも制限があった。例えば、自動車に取り付けられた状態のガラス板に、これらの方法を適用することは実質不可能である。

#### 【0073】

一方、本発明によれば、基材表面にコーティング溶液を塗布し、その溶液を乾燥させればよいので、基材やその状態を選ぶことがない。

#### 【0074】

さらに本発明による珪素酸化物を主成分とする下地膜の表面粗さは、算術平均粗さ(Ra)で少なくとも10nmであり、かつ皮膜のヘイズ値は1.0%以下であることが好ましく、0.5%以下であることがさらに好ましい。このように、本発明による珪素酸化物を主成分とする下地膜は、透明性にも優れている。

#### 【0075】

一般に表面粗さが大きいほど、撥水性能を向上させることができる。しかし、従来の技術で形成された凹凸表面は、表面粗さが大きくなるにつれ、皮膜のヘイズ値も大きくなり、撥水性能と透明性を両立することが困難であった。

#### 【0076】

なお、下地膜の表面粗さの上限は、ヘイズ値が1.0%以下であることを満足する範囲であれば、特に限定されない。

#### 【0077】

しかし本発明による珪素酸化物を主成分とする下地膜は、その表面の微粒子による凹凸の効果で表面粗さを大きくしており、かつその間に空気を保持できる微小な凹凸構造を有している。珪素酸化物を主成分とする下地膜は基本的に親水性であるので、本発明による珪素酸化物を主成分とする下地膜は、微小な凹凸構造と相まって超親水性を示すことになる。さらにこの珪素酸化物を主成分とする皮膜は、超撥水性や防汚性を示す機能性皮膜の下地膜とすることができる。

#### 【0078】

本発明において、下地膜は、珪素酸化物を主成分とし、さらに他の成分、例えばチタン酸化物、アルミニウム酸化物、ジルコニウム酸化物を含んでいてもよい。また珪素酸化物を主成分とする下地膜を、シリカ下地膜と呼ぶことがある。

#### 【0079】

本発明における珪素酸化物を主成分とする下地膜の形成方法においては、基材表面に微粒子をランダムに堆積させることが最も重要である。従来技術では、例えば、球状のシリカ微粒子を溶媒に分散させ、そこにバインダーとしてシリカ材料を添加した溶液を基材表面に塗布していた。しかし、この従来技術の方法では、微粒子が比較的均一に積層しやすいため、得られた皮膜は超撥水性を発現させる程度の凹凸は形成されなかった。

#### 【0080】

そこで本発明では、基材表面に微粒子をランダムに堆積させる方法として、珪素微粒子とその微粒子を分散させる溶媒の組み合わせに着目し、次の2通りの組み合わせが好ましいことを見いだした。

#### 【0081】

## (第1の方法)

第1の方法では、三次元に結合した形状を含む珪素微粒子とこの微粒子を分散できる溶媒の組み合わせることがポイントである。このときの微粒子は、直径10～100 nmの球状の微粒子が30～300 nmの長さで三次元的に結合したものが好ましく、さらに、直径10～50 nmの球状の微粒子が40～200 nmの長さで三次元的に結合したものが好ましく用いられる。また、三次元的に結合した形状とは、例えば、三次元の環状が挙げられる。

## 【0082】

この方法では、三次元的に結合した形状の微粒子を使用することに特徴がある。この微粒子を含有する溶液を基材表面に塗布すると、三次元的に結合した形状の微粒子同士が絡み合って基材表面に積層するため、形成された皮膜は、微粒子が不均一でランダムに堆積された形状になると考えられる。

## 【0083】

このときの溶媒は、前記微粒子が分散できる溶媒であれば、特に限定されないが、例えば親水性溶媒を用いることができ、そのなかでも取り扱いに優れるアルコールが好ましく用いられる。

## 【0084】

この第1の方法では、前記溶液を基材表面に塗布した後、塗布溶液を自然乾燥させる。溶液が乾燥すれば、特に塗布から乾燥の環境条件は限定されず、常温でもかまわない。

## 【0085】

## (第2の方法)

第2の方法では、一次元から三次元に結合した形状を含む珪素微粒子と、この微粒子が分散できる溶媒と、分散できない溶媒の混合溶媒の組み合わせることがポイントである。このときの微粒子は、直径10～100 nmの球状の微粒子が30～300 nmの長さで一次元から三次元的に結合したものが好ましく、さらに、直径10～50 nmの球状の微粒子が40～200 nmの長さで一次元から三次元的に結合したものが好ましく用いられる。また、一または二次元に結合した形状とは、例えば、一または二次元の鎖状が挙げられ、三次元的に結合した形



状とは、例えば、三次元の環状が挙げられる。

【0086】

この方法では、前記の方法と異なり、珪素微粒子の形状が一または二次元に結合したものでもかまわない。これは、微粒子を分散させる溶媒を、微粒子が分散できる溶媒と分散できない溶媒の混合溶媒とすることに特徴があるためである。

【0087】

珪素微粒子が分散できない溶媒に珪素微粒子を添加すると、微粒子は沈殿してしまう。そこでこの第2の方法では、微粒子が分散できる溶媒と、分散できない溶媒の混合溶媒に微粒子を分散した。溶液中の微粒子は、微粒子が分散できる溶媒に分散された状態で存在し、本溶液を基材表面に塗布すると、先に微粒子が分散できる溶媒が揮発することで、基材表面には微粒子が分散できない溶媒だけが残し、微粒子は分散できなくなり、ガラス基板に堆積する仕組みである。このとき、溶液中から押し出された様に微粒子が基材表面に堆積されるため、微粒子は不均一でランダムに堆積され则认为している。

【0088】

したがって第2の方法では、一または二次元に結合した珪素微粒子でも超撥水性を発現する凹凸を形成することが可能となった。

【0089】

第2の方法における混合溶媒は、前述の通り、微粒子が分散できない溶媒より、分散できる溶媒の方が揮発しやすくする必要がある。微粒子が分散できる溶媒の揮発性が低いと、溶媒が揮発する最後まで珪素微粒子が溶媒中に分散されているため、基材表面に濃縮されながら微粒子が積層され、比較的均一な微粒子の積層が形成され则认为られる。

【0090】

このときの微粒子が分散できる溶媒は、例えば親水性溶媒が挙げられ、取り扱いに優れるアルコールが好ましく用いられる。また、微粒子が分散できない溶媒は、前記微粒子が分散できる溶媒と混合できる溶媒であれば、特に限定されないが、例えば、炭化水素系溶媒または／およびシリコン系溶媒等の非水系溶媒が挙げられる。

## 【0091】

第2の方法では、前記溶液を基材表面に塗布した後、少なくとも微粒子が分散できる溶媒が揮発するまで、前記基材表面を前記溶液で濡らした状態を維持することが好ましい。溶液を塗らした状態で維持する時間が短いと、微粒子が基材表面に十分堆積できないので、好ましくない。

## 【0092】

本発明における機能性皮膜の形成方法は、前記形成させた珪素酸化物を主成分とする下地膜の上に機能性皮膜形成溶液を塗布してもよいし、前記下地膜を形成する溶液に機能性材料を添加し、1コートで基材表面に下地膜を形成させ、その上に機能性皮膜を形成させることも可能である。

## 【0093】

本発明の機能性皮膜として、撥水性皮膜を前記下地膜上に形成する場合について述べる。適用されうる撥水液としては、基材表面に結合する撥水材料を含むものであれば特に限定されない。なお一般的に、撥水材料を溶媒に溶解した溶液として使用する形態が好ましい。

## 【0094】

撥水機能を発現する撥水基としては、フルオロアルキル基またはアルキル基を挙げることができる。撥水材料としては、このようなフルオロアルキル基またはアルキル基を含有し、予め基材表面に形成される珪素酸化物を主成分とする下地膜と相性のよい加水分解可能な基を含有するシラン化合物が好ましい。加水分解可能な基としては、アルコキシ基、アシロキシ基、塩素基などが挙げられる。これら加水分解可能な基を含有するシラン化合物が、部分的に加水分解した加水分解物や、縮重合した重合物を用いることも可能である。そのなかでも、撥水性能の高いフルオロアルキル基を含有したシラン化合物がさらに好ましい。

## 【0095】

フルオロアルキル基含有シラン化合物としては、フルオロアルキル基を含有し、かつアルコキシ基、アシロキシ基、または塩素基を含有するシラン化合物であり、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}$

C13、等を例示することができる。

【0096】

これらのなかから、単独でまたは複数を組み合わせて使用することができるが、特に反応性と撥水性の高い、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ が最も好ましい。

【0097】

撥水材料を溶解する溶媒は、撥水材料が溶解すれば特に限定されず、親水性溶媒でも非水系溶媒でもかまわない。親水性溶媒としては、取り扱いに優れるアルコール系溶媒が好ましく、非水系溶媒としては、パラフィン系炭化水素やフロン系溶媒、シリコーン油を主成分とする溶媒等が挙げられる。

【0098】

本発明における機能性皮膜の塗布方法としては、先に形成した下地膜の微小凹凸を破壊しないために、前記下地膜に機械的な接触なしに、機能性皮膜形成溶液を塗布することが必要である。具体的方法としては、例えばフローコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、バーコーティング法、浸漬吸着法などが挙げられる。効率よく塗布するためには、このうちフローコーティング法やスプレーコーティング法が好ましい。

【0099】

またさらに本発明における機能性皮膜として、防汚性皮膜を形成してもよい。この防汚性皮膜としては、ポリアルキレンオキシ基を含有する有機皮膜であることが好ましい。

【0100】

本発明に用いられる基材としては、特に限定されないが、該基材の表面に親水性基を有するものが好ましく用いられる。具体的には、ガラス、セラミックス、プラスチックあるいは金属等を挙げることができる。

【0101】

もし、これらの基材の表面に親水性基が少ない場合には、その表面を予め酸素を含むプラズマまたはコロナ雰囲気処理して親水性化するとよい。あるいは、

基材表面を酸素を含む雰囲気中で、200～300 nm付近の波長の紫外線を照射して、親水性化処理を行った後に、本発明を適用するとよい。

#### 【0102】

また本発明における珪素酸化物を主成分とする下地膜は、その低い屈折率と表面凹凸の効果で、低反射性も示す。

#### 【0103】

##### 【発明の実施の形態】

##### (実施例1)

1次粒径10～15 nmの球状コロイダルシリカが、三次元に結合したパールスライク（パールネックレス状）コロイダルシリカ（PS-SO：日産化学工業（株）製） 1.15 gをエタノール 98.85 gに添加し、5分間攪拌して、下地膜用の塗布溶液を得た。

#### 【0104】

次いで、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ） 2 gを、デカメチルシクロペンタシロキサン 98 gに攪拌しながら添加し、撥水処理剤を得た。

#### 【0105】

この下地膜用の塗布溶液を、洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度30%、室温下でフローコート法にて塗布し、自然乾燥させ、その上から撥水処理剤をフローコート法にて塗布し、1分間撥水処理剤でガラス基板表面を濡らしたまま静置させ、その後、エタノールで表面の撥水処理剤を完全に洗い流して自然乾燥させ、撥水処理ガラス板を得た。

#### 【0106】

こうして得られた撥水処理ガラス板の表面粗さは、電子間力顕微鏡（「SPI 3700」、セイコー電子（株）製）を用いて、サイクリックコンタクトモードで、平均粗さRaを測定した。このRaの値が大きいほど、皮膜表面の凹凸が大きいことを表している。

#### 【0107】

さらに撥水処理ガラス板について、その撥水性能を水の接触角で評価した。接

触角計（「CA-DT」、協和界面科学（株）製）を用い、2mgの質量の水滴をガラス板表面に滴下して、静的接触角を測定した。なおこの接触角の値が大きいほど、静的な撥水性が優れていることを表している。

#### 【0108】

また、得られた撥水处理ガラス板について、その膜の透明性を曇価で評価した。曇価は、直読ヘイズコンピューター（「HGM-2DM」、スガ試験機（株）製）を用いて測定した。なおこの曇価の値が小さいほど、皮膜の透明性が高いことを表している。

#### 【0109】

##### （実施例2）

実施例1で用いたパルスライクコロイダルシリカ 1.15gと、粒径40～50nmの球状コロイダルシリカ（ST-OL：日産化学工業（株）製） 0.00042gを、エタノール 98.85gに添加し、5分間攪拌して、下地膜用の塗布溶液を得た。

#### 【0110】

この下地膜用の塗布溶液を、洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度30%、室温下でフローコート法にて塗布し、自然乾燥させ、その上から実施例1と同様に作製した撥水处理剤をフローコート法にて塗布し、1分間撥水处理剤でガラス基板表面を濡らしたまま静置させ、その後、エタノールで表面の撥水处理剤を完全に洗い流して自然乾燥させ、撥水处理ガラス板を得た。

#### 【0111】

##### （実施例3）

1次粒径10～20nmの球状コロイダルシリカが、40～100nmの長さで一次元から二次元に結合した鎖状コロイダルシリカ（ST-oup：日産化学工業（株）製） 1.15gを、エタノール 40.0gとデカメチルシクロペンタシロキサン（KF-995：信越シリコン製） 58.85gの混合溶媒に添加し、5分間攪拌して、下地膜用の塗布溶液を得た。

#### 【0112】

この下地膜用の塗布溶液を、洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度30%

、室温下でフローコート法にて塗布し、1分間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。その後、その上から実施例1と同様に作製した撥水処理剤をフローコート法にて塗布し、1分間撥水処理剤でガラス基板表面を濡らしたまま静置させ、その後、エタノールで表面の撥水処理剤を完全に洗い流して自然乾燥させ、撥水処理ガラス板を得た。

#### 【0113】

##### (実施例4)

実施例3において、デカメチルシクロペンタシロキサンをイソパラフィン系炭化水素（アイソゾール300：日本石油化学（株）製）に変更した以外は、実施例3と同様にして撥水処理ガラス板を得た。

#### 【0114】

##### (実施例5)

ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ：信越シリコン製) 1.0 gを、エタノール 98.0 gに攪拌しながら添加し、さらに0.1規定の塩酸 1.0 gを加えて2時間攪拌して、フッ素系撥水材料の加水分解物を得た。

#### 【0115】

このフッ素系撥水材料の加水分解物 20.0 gを、エタノール 78.85 gに添加し、さらに実施例1で用いたパールスライクコロイダルシリカ 1.15 gを加えて、5分間攪拌して撥水処理用溶液を得た。

#### 【0116】

この撥水処理用溶液を、洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度30%、室温下でフローコート法にて塗布し、自然乾燥させ、撥水処理ガラス板を得た。

#### 【0117】

##### (実施例6)

実施例5で得られたフッ素系撥水材料の加水分解物 20.0 gを、エタノール 20.0 gと、イソパラフィン系炭化水素 58.85 gの混合溶媒に添加し、さらに実施例3で用いた鎖状コロイダルシリカ 1.15 gを加えて、5分間攪拌して撥水処理用溶液を得た。

## 【0118】

この撥水处理用溶液を、洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度30%、室温下でフローコート法にて塗布し、自然乾燥させ、撥水处理ガラス板を得た。

## 【0119】

実施例1～6で得られた撥水处理ガラス板は、走査型電子顕微鏡を用いてその表面形状を観察したところ、全ての皮膜で微粒子が不均一でランダムに堆積されている形状であることを確認した。

## 【0120】

また、実施例1～6で得られた撥水处理ガラス板の表面粗さは、電子間力顕微鏡を用いて測定したところ、全ての皮膜で $Ra = 15\text{ nm}$ 以上と、 $10\text{ nm}$ 以上であることが確認でき、皮膜表面の表面粗さが大きいことが確かめられた。

## 【0121】

上述した実施例1～6に関する以下の特性（・表面粗さ、・初期接触角、・曇価）について、表1にまとめた。

## 【0122】

【表1】

サンプル	表面粗さ ( $Ra$ )	初期接触角 (度)	ヘイズ値 (%)
実施例1	16 nm	153	0.1
実施例2	17 nm	154	0.2
実施例3	17 nm	153	0.2
実施例4	17 nm	152	0.2
実施例5	16 nm	153	0.4
実施例6	17 nm	152	0.4

## 【0123】

さらに実施例1～6で得られた撥水处理ガラス板は、150度以上の初期接触

角を示し、超撥水性を有することが確認できた。また、曇価は、1.0%以下であり、透明性が高く、また、透過色調、反射色調ともにニュートラルであり、外観上の問題もないことが確認された。

#### 【0124】

また実施例1～6で得られた撥水处理ガラス板は、反射もよく抑えられていた。これは、シリカを主成分とする下地膜の低屈折率と表面凹凸の効果によるものと、考えられる。

#### 【0125】

(比較例1)

実施例1において、パールスライクコロイダルシリカを実施例3で用いた鎖状コロイダルシリカに変更した以外は、実施例1と同様にして撥水处理ガラス板を得た。

#### 【0126】

得られた撥水处理ガラス板を実施例1～6と同様に評価した結果、初期接触角が140度であり、撥水性能に劣ることが確認された。

#### 【0127】

(比較例2)

実施例3において、鎖状コロイダルシリカを実施例2で用いた球状コロイダルシリカに変更した以外は、実施例3と同様にして撥水处理ガラス板を得た。

#### 【0128】

得られた撥水处理ガラス板を実施例1～6と同様に評価した結果、初期接触角が112度であり、撥水性能に劣ることが確認された。

#### 【0129】

#### 【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明では、機能性皮膜被覆物品において、その下地膜は微粒子が不均一に堆積されてなることによって、微小凹凸と透明性を両立させている。その結果、皮膜として透明性を有しながら、優れた撥水性や親水性を有する機能性皮膜としている。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微小凹凸と透明性を両立させた珪素酸化物を主成分とする下地膜を用いた機能性皮膜被覆物品を提供する。さらにその製造方法を提供する。

【解決手段】 基材と、前記基材表面に微小凹凸を有した下地膜が被覆され、さらにその上に機能性皮膜が被覆された物品であって、前記微小凹凸は、微粒子が不均一に堆積されてなる部分を有する機能性皮膜被覆物品である。

基材と、前記基材表面に珪素酸化物を主成分とする下地膜を形成し、さらに機能性皮膜が被覆された物品の製造方法であって、前記基材表面に珪素微粒子を含む溶液を塗布する工程と、前記珪素微粒子が基材表面に不均一に堆積されることにより、微小凹凸を有する下地膜が形成される工程と、さらに前記下地膜上に機能性皮膜形成溶液を塗布する工程を含む機能性皮膜被覆物品の製造方法である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 8 6 9 1
受付番号	5 0 2 0 1 8 7 1 2 6 8
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 1 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年12月10日

次頁無

特願 2002-358691

出願人履歴情報

識別番号

[000004008]

1. 変更年月日

2000年12月14日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

氏 名

日本板硝子株式会社